

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-007163

(43)Date of publication of application : 12.01.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087
G03G 15/08

(21)Application number : 09-161233

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 18.06.1997

(72)Inventor : HAYASHI KENJI
KAMIYAMA MIKIO
HIROSE HISAHIRO
NISHIMORI YOSHIKI
KITANI TOMOE

(54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain electrostatic charge developing toner whose grain size is small, in which colorant is finely dispersed, and which is excellent in saturation and transparency, has high uniformity in electrification, and is excellent in durability by constituting the toner of binder resin and the capsuled colorant.

SOLUTION: The electrostatic charge developing toner consisting of at least the binder resin and the capsuled colorant is used in this method. What is called master-patched colorant obtained by previously mixing and dispersing the colorant in the binder resin in order to improve the dispersibility in the binder resin in the conventional manner can improve the dispersibility in toner particles. However, since the toner is produced by a grinding method, the colorant is exposed on the grinding boundary thereof and the inherent electrification property of the colorant is affected to hardly show the stable electrification property. The surface of the capsuled colorant is coated with the binder resin, so that trouble is hardly caused. Inorganic and organic colorant known conventionally, that is, pigment and dye are used as the colorant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-7163

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08 3 6 1
9/087		15/08 5 0 7 L
15/08	5 0 7	9/08 3 2 1
		3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-161233

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月18日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 神山 幹夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 廣瀬 尚弘

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー、その製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 小粒径で且つ着色剤が微分散され彩度、透明性に優れ帯電の均一性の高く耐久性にすぐれた小粒径の静電荷現像用トナー、該トナーの製造方法及び画像形成方法の提供。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂、カプセル化された着色剤からなる事の特徴とする静電荷現像用トナー、該トナーの製造方法及び画像形成方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂、カプセル化された着色剤からなる事を特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 カプセル化された着色剤が、バインダー樹脂と同一の組成の樹脂でカプセル化させた着色剤である事を特徴とする請求項1記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 カプセル化された着色剤が、着色剤分散粒子表面にポリマー微粒子が被覆されたものである事を特徴とする請求項1又は2記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 上記バインダー樹脂が、イオン性単量体を含む樹脂である事を特徴とする請求項1又は2記載の静電荷現像用トナー。

【請求項5】 イオン性単量体がアニオン性単量体又はカチオン性単量体の群から選択された少なくとも一種のイオン性単量体である事を特徴とする請求項4記載の静電荷現像用トナー。

【請求項6】 水相中にイオン性界面活性剤の存在下、微分散された着色剤微粒子と、前記イオン性界面活性剤及び／又はイオン性界面活性剤と反対の符号の荷電を有するイオン性単量体を含むポリマー微粒子を混合しヘテロ凝集により着色剤微粒子表面にポリマー微粒子を被覆してカプセル化する事を特徴とするカプセル化された着色剤の製造方法。

【請求項7】 前記カプセル化された着色剤を、ポリマー微粒子のガラス転移温度からガラス転移温度+50℃の温度で加熱してカプセル化された着色剤である事を特徴とする請求項6記載のカプセル化された着色剤の製造方法。

【請求項8】 水相中に分散したカプセル化された着色剤の存在下、少なくとも疎水性単量体及びイオン性単量体を添加し水溶性ラジカル重合開始剤を加え、乳化重合をおこなったカプセル化着色剤含有樹脂微粒子分散液に、凝集剤及び水に無限溶解する有機溶媒を添加し、樹脂微粒子のガラス転移温度からガラス転移温度+50℃の温度で加熱を行い、所望の粒径とする事を特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 請求項1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーを含む事を特徴とする現像剤。

【請求項10】 感光体上に形成された静電荷潜像を顕在化しトナー像とする画像形成方法において、用いる静電荷現像用トナーが請求項1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【請求項11】 感光体上に形成されたトナー像を転写材に転写する画像形成方法において、用いる電子写真用トナーが請求項1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 感光体上に形成されたトナー像を転写

材に転写後に、該感光体上に残留するトナーをクリーニング除去する画像形成方法において、用いる静電荷現像用トナーが請求項1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、静電記録等に用いられる静電荷現像用トナー及び該トナーの製造方法、該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体や静電記録体などの上に形成された静電荷潜像を現像する手段として、液体现像剤を用いる方法（湿式現像法）と、バインダー樹脂中に着色剤、更に必要に応じて荷電制御剤、定着性改良剤等を分散させたトナー或いは該トナーとキャリアを混合した、一成分又は二成分現像剤を用いる方法（乾式現像法）が一般に採用されている。これら現像法はそれぞれ長所、短所があるが現在では一般に乾式現像法が多用されている。

【0003】乾式現像法においては近年高画質化、カラー化が求められている。高画質化の為には前記トナーは小粒径で粒度分布が狭く且つ帯電性の安定した帯電劣化の少ない均一な帯電性を示すトナーが求められている。又小粒径と共にカラー化においては、小粒径と共に彩度の高く混色時に色濁りの無い且つ透明シートに定着した時に透明性の高いトナーが望まれている。

【0004】従来のトナーの一般的な製造法としては、バインダー樹脂に着色剤及び他の所望の添加剤、例えば帯電制御剤、定着性改良剤等を熔融混合し、機械式或いは空気衝突式の粉碎機にて粉碎の後、所望の平均粒径、粒度分布になるよう分級を行う方法が用いられている。上記従来からの方法は、トナー中に添加される着色剤等の分散が均一になりにくく、且つ小粒径のトナーを狭い粒度分布で製造する事が困難であり、従来の製造法によるトナーは、帯電劣化が著しくカブリを発生しやすく、又粒度分布が広い為選択現像が生じ画像劣化を来すという欠点を有している。

【0005】又、これらの欠点を解消する為に、重合法トナーが提案されている。この重合法トナーは、懸濁重合法を基本とした方法と、乳化重合法を基本とし、着色剤と乳化重合粒子を凝集させる方法が提案されている。懸濁重合法は、小粒径化が限界があり又生成する粒子の形状は真球であり、これはブレードクリーニングが困難であるという欠点を有している。一方乳化重合法は、粒子形状の制御が容易でラズベリー状からポテト状、真球と所望に応じて制御が容易である。但し、市販の着色剤自体に表面処理が行われており、これが凝集反応時に問題を起し、過凝集等により粒径制御が困難になるという欠点を内在している。

【0006】

(3)

3

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点を解決し小粒径で且つ着色剤が微分散され彩度、透明性に優れ帯電の均一性の高く耐久性にすぐれた小粒径の静電荷現像用トナー、該トナーの製造方法及び画像形成方法を提供する事にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0008】(1) 少なくともバインダー樹脂、カプセル化された着色剤からなる事を特徴とする静電荷現像用トナー。

【0009】(2) カプセル化された着色剤が、バインダー樹脂と同一の組成の樹脂でカプセル化させた着色剤である事を特徴とする前記1記載の静電荷現像用トナー。

【0010】(3) カプセル化された着色剤が、着色剤分散粒子表面にポリマー微粒子が被覆されたものである事を特徴とする前記1又は2記載の静電荷現像用トナー。

【0011】(4) 上記バインダー樹脂が、イオン性単量体を含む樹脂である事を特徴とする前記1又は2記載の静電荷現像用トナー。

【0012】(5) イオン性単量体がアニオン性単量体又はカチオン性単量体の群から選択された少なくとも一種のイオン性単量体である事を特徴とする前記4記載の静電荷現像用トナー。

【0013】(6) 水相中にイオン性界面活性剤の存在下、微分散された着色剤微粒子と、前記イオン性界面活性剤と反対の符号の荷電を有するイオン性界面活性剤及び／又はイオン性界面活性剤と反対の符号の荷電を有するイオン性単量体を含むポリマー微粒子を混合しヘテロ凝集により着色剤微粒子表面にポリマー微粒子を被覆してカプセル化する事を特徴とするカプセル化された着色剤の製造方法。

【0014】(7) 前記カプセル化された着色剤を、ポリマー微粒子のガラス転移温度からガラス転移温度＋50℃の温度で加熱してカプセル化された着色剤である事を特徴とする前記6記載のカプセル化された着色剤の製造方法。

【0015】(8) 水相中に分散したカプセル化された着色剤の存在下、少なくとも疎水性単量体及びイオン性単量体を添加し水溶性ラジカル重合開始剤を加え、乳化重合をおこなったカプセル化着色剤含有樹脂微粒子分散液に、凝集剤及び水に無限溶解する有機溶媒を添加し、樹脂微粒子のガラス転移温度からガラス転移温度＋50℃の温度で加熱を行い、所望の粒径とする事を特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【0016】(9) 前記1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーを含む事を特徴とする現像剤。

【0017】(10) 感光体上に形成された静電荷潜

4

像を顕在化しトナー像とする画像形成方法において、用いる静電荷現像用トナーが前記1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【0018】(11) 感光体上に形成されたトナー像を転写材に転写する画像形成方法において、用いる電子写真用トナーが前記1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【0019】(12) 感光体上に形成されたトナー像を転写材に転写後に、該感光体上に残留するトナーをクリーニング除去する画像形成方法において、用いる静電荷現像用トナーが前記1～5のいずれか1項記載の静電荷現像用トナーである事を特徴とする画像形成方法。

【0020】本発明者らは上記欠点を解決する為に鋭意検討を重ねた結果上記欠点を解決するに至り、本発明をなした。

【0021】従来バインダー樹脂への分散性を向上させる為、予めバインダー樹脂と着色剤を混合分散したいわゆるマスターバッチ化着色剤はトナー粒子内の分散性を向上させる事は可能であるが、粉碎法によりトナーを製造している為その破砕界面には着色剤が露出し、着色剤がもつ固有の帯電性に左右され安定した帯電性を示しにくい。カプセル化された着色剤は、バインダー樹脂で着色剤表面を被覆されている為、上記の様な問題点もおきにくい。本発明は、このカプセル化された着色剤の効果を示す為の、小粒径且つ粒度分布の狭いトナー及びその製造方法に関する発明である。以下に本発明を更に詳しく説明する。

【0022】(着色剤) 本発明の着色剤は、従来から公知の無機及び有機の着色剤、即ち顔料、染料等を用いる事が可能である。無機の着色剤としては、カーボンブラック、例えばファーネスブラック、チャネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等、マグネタイト、フェライト等の磁性粉等を挙げる事ができる。これら無機の着色剤は、必要に応じて表面処理剤を用い表面処理を行ったものを用いる事も可能である。表面処理剤としては、シランカップリング剤、チタニウムカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が挙げられる。特に水性媒体中で安定なアルミニウムカップリング剤が好ましい。

【0023】有機の着色剤として、使用することのできる染料としてはマゼンタ用としては、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122等をあげることができ、イエロー用としては、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162などがあり、シアン用としては、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。

(4)

5

【0024】一方、顔料としてはマゼンタ用としては C. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43等があり、イエロー用としては、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138等があり、シアン用としては、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。これら染料、顔料の数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10~200nm程度が好ましい。

【0025】着色剤としては、トナーの重量の約2乃至20%、好ましくは約3乃至15%が含有される。又上記着色剤は所望に応じて単独又は複数を選択併用する事が可能である。

【0026】(カプセル化された着色剤) 着色剤のカプセル化は、従来から公知のカプセル化反応、すなわちコアセルベーション法、相分離法、液中乾燥法等が用いられる。但し、好ましくはヘテロ凝集法によるカプセル化が着色剤分散粒径を小さくすることが可能である。

【0027】ヘテロ凝集法は、水相中に着色剤をイオン性界面活性剤の存在下微分散を行い、該イオン性界面活性剤と反対の荷電を有するイオン性界面活性剤で分散されるか、反対荷電を粒子表面に有するポリマー微粒子を混合しその静電的相互作用で着色剤表面にポリマー微粒子を被覆させるものである。この時、ポリマー微粒子と着色剤分散粒子の粒径比、ポリマー微粒子と着色剤分散粒子の粒子数比、更にポリマー微粒子と着色剤分散粒子のゼータ電位とその差が重要になる。

【0028】ポリマー微粒子の粒径と着色剤分散粒子の粒径との比は1/100から1/2好ましくは1/50乃至1/5から選択される。又ポリマー微粒子と着色剤分散粒子の粒子数の比は150/1以上の比率で行う事が好ましい。又ゼータ電位は、互いに異符号であってその差が5乃至200mV好ましくは10乃至150mVの範囲である。ゼータ電位に関しては、この様な範囲を満たす分散液のpHに調整する事で達成できる。この為、用いるイオン性界面活性剤は、ヘテロ凝集時に異符号の電荷を有していれば良く、例えばあるpHで正又は負の電荷を有する両性界面活性剤及び両性単量体等も用いる事ができる。

【0029】又この系に電解質を添加する事で、着色剤分散粒子にポリマー微粒子を強固に付着する事ができる。電解質の添加量としては、任意であるが好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ から $1 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ の範囲である。電解質としては、1価、2価、3価の金属の塩が用いられるが、好ましくは1価の金属の塩であり例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸リチウム等が挙げら

6

れる。

【0030】更にこの様にして生成したポリマー微粒子でカプセル化された着色剤を、ポリマー微粒子のガラス転移温度からガラス転移温度+50℃の範囲の温度で加熱する事でより強固に着色剤粒子表面にポリマー皮膜を形成する事ができる。

【0031】即ち本発明のカプセル化された着色剤の製造方法は、

① イオン性界面活性剤を用い着色剤水相中に微分散を行う。

【0032】② 着色剤を分散したイオン性界面活性剤と反対の符号の電荷を有する界面活性剤を用いて乳化重合を行ったポリマー微粒子又は反対の符号の電荷を有するイオン性単量体を含むポリマー微粒子を、前記着色剤分散液と混合し所望のpHに調整し、ヘテロ凝集を起こさせる。必要に応じて、電解質を所望量添加する。

【0033】③ 更に必要に応じて、ポリマー微粒子のT_gからT_g+50℃の温度範囲で加熱を行う。

【0034】で示される。この様にして製造されたカプセル化された着色剤は、このまま又は洗浄濾過を行った後水相に分散され、更に洗浄濾過後乾燥を行った後、水相中に分散され単量体を添加し、水溶性ラジカル重合開始剤を用い乳化重合される。

【0035】(イオン性単量体) 本発明においてイオン性単量体としては、アニオン性単量体又はカチオン性単量体の群から選択された少なくとも一種のイオン性単量体が好ましい。

【0036】アニオン性単量体としては、カルボキシル基或いはスルホン酸基を有するモノマーが挙げられ、代表的なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸或いはスルホスチレン等が挙げられる。

【0037】カチオン性単量体のカチオン性基としては、アミノ基、アミド基、第四級アンモニウム塩基等が挙げられ、カチオン性単量体の具体例としては下記の化合物が挙げられる。

【0038】N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノメチルメタクリレート、p-N, N-ジメチルアミノフェニルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、p-N, N-ジメチルアミノフェニルアクリレート。

【0039】N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、N-メチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、p-N, N-ジメチルアミノフェニルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジエチ

(5)

7

ルアミノエチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノメチルアクリルアミド、p-N, N-ジメチルアミノフェニルアクリルアミド。

【0040】N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド。

【0041】p-N, N-ジメチルアミノスチレン、p-N, N-ジエチルアミノスチレン、p-N, N-ジプロピルアミノスチレン、p-N-メチルアミノスチレン。

【0042】N-ビニルジメチルアミン、N-ビニルジエチルアミン、N-ビニルジプロピルアミン、N-ビニルプロピルアミン。

【0043】各々メタ又はパラ位にアミノ基が付いたビニルベンジルジアルキルアミン（アルキル基は、炭素数n=1~6の置換又は未置換アルキル基）、ビニルフェネチルジアルキルアミン（アルキル基は、炭素数n=1~6の置換又は未置換アルキル基）。

【0044】4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール。

【0045】更に上記化合物に対し第四級アンモニウム塩の形にしたものも用いることができる。例えば、炭素数1~6のアルキル基、ベンジル基、シクロアルキル基等が付いているものが挙げられる。

【0046】（疎水性単量体）疎水性単量体としては、スチレン誘導体、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-ブトキシスチレン、m-ブトキシスチレン、p-ブトキシスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 4-ジクロルスチレン、2, 4-ジプロモスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0047】又、（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等が挙げられる。

【0048】更にアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のトリル系モノマー、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル系モノマー、酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系モノマー、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系

8

モノマー、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ジメチルブタジエン等の共役ジエン系モノマー等が挙げられる。

【0049】（キャリア）本発明のトナーにキャリアを適用する場合には、公知のキャリアを使用することができる。キャリアに使用する磁性粒子としては、公知の材料を使用することができる。具体的には、鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、あるいは磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30~150 μ mが好ましい。また、キャリアの被覆樹脂としては、スチレン系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、エステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエチレンなどのオレフィン系樹脂、フェノール系樹脂、カーボネート系樹脂、ケトン系樹脂、フッ素化メタクリレートやフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、シリコン系樹脂又はその変性品などが挙げられる。

【0050】（樹脂分子量）キャリアの被覆樹脂や結着樹脂として使用する樹脂として、好ましい樹脂分子量は、重量平均分子量Mwとしては50,000~1,000,000、数平均分子量Mnとしては10,000~500,000である。また、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnとしては2.0~10.0の範囲が好ましい。

【0051】ここで、樹脂の重量平均分子量および数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定することができる。なお、測定に当たっては、あらかじめ複数種の単分散ポリスチレンおよびジフェニルメタンにより作成しておいた検量線を使用する。

【0052】（各種添加剤）本発明のトナーには、必要に応じて荷電制御剤等各種の内添剤及び、外添剤が含有されても良い。荷電制御剤としては、従来公知のものをを用いる事ができるが、カラートナー粒子用としては、その一部を構成するものであるため無色及び、白色のものであることが好ましい。好ましい荷電制御剤の具体例としては、サリチル酸誘導体の亜鉛塩等をあげることができる。

【0053】外部添加剤としては、一般に用いられる無機微粒子、有機微粒子等の微粒子、脂肪酸、脂肪酸金属塩等からなる滑剤等を用いることができる。特に、脂肪酸金属塩を添加することにより、トナー粒子と他の物質との摩擦係数が減少し、その結果、トナー粒子の受けるストレスが軽減されてトナー粒子の破碎、外添剤の埋没等をより有効に防止することができるので好ましい。

【0054】（製造例・粒径範囲）本発明のトナーを製造する方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法により製造することができる。本発明のトナーの粒径としては1~30 μ mの範囲とされ、形成される画

(6)

9

像の解像度や表面平滑性の向上を図る観点からは、体積平均粒径で3~9 μ mの範囲のものが好ましい。

【0055】本発明のトナーは、キャリアと混合させて2成分現像剤として用いてもよいし、当該トナーのみによる1成分現像剤として用いることもできる。かかるキャリアとしては、従来公知のものが用いる事ができるが、磁化が低く、比重の小さなキャリアを用いる事により、混合攪拌時において、トナー粒子が受けるストレスが軽減される。

【0056】具体的には、磁化が15~40emu/g、比重が3~7g/cm³であるキャリアを好ましく用いることができる。なお、キャリアの耐久性向上等の観点から、磁性体粒子の表面に樹脂被覆層が設けられたキャリア、樹脂粒子中に磁性粉が分散されたキャリアを好ましく用いる事ができる。

【0057】本発明のトナーは、熱ローラ等、加圧加熱定着による定着プロセスに好適に用いる事ができる。ここに、定着プロセスに用いる熱ローラが、転写材上の未定着画像表面に接触する表面層を弾性体で構成し、未定着画像表面におけるカラートナーによる凹凸に対して追従性の良好なソフトローラである場合には、定着画像表面の平滑性を一層向上させることができるので好ましい。

【0058】本発明における転写材とは、感光体等の静電荷像担持体上に形成された未定着トナー像を転写することが出来、転写された該トナー像を定着により最終画像として担持できるものをいう。最も一般的には普通紙であるが、前述OHP用の透明樹脂フィルム或いは各種の紙、樹脂板等も無論含まれる。

【0059】(定着方法)本発明に使用される好適な定着方法は、代表的なものとして熱ローラ定着方式及び固定設置された加熱体と、該加熱体に対向して圧接かつ、回転し、フィルム材を介して記録材(通常は普通紙であるが、トナー像を定着によりしっかり担持できるものであれば、特に限定はない)を該加熱体に圧着させる加圧部材によりトナー像を記録材上に加熱定着する加圧加熱定着方法をあげることができる。

【0060】本発明のトナーは低温での定着性、耐オフセット性、耐フィルミング性に優れるので、加圧加熱定着方法に本発明のトナーを用いれば、熱ローラ定着器または定着フィルムの寿命を短縮すること無く、長期に渡って優れた品位の画像を得ることができる。

【0061】

【実施例】以下に本発明を実施例を持って説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】実施例1

(ポリマー微粒子の調製1)冷却管、攪拌装置、温度センサー、窒素導入管付の1000mlの4頭フラスコに蒸留水735ml及びアニオン性界面活性剤T r a x H-45(有効成分40%,日本油脂(株))15ml

10

を加えた、更にスチレン107.30g、n-ブチルアクリレート28.24g、メタクリル酸5.65gを加え窒素気流下250rpmで攪拌しつつ、内温を70℃に昇温した。更に過硫酸カリウム1.31gを蒸留水50mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、そのまま窒素気流下、攪拌速度250rpm、70℃で6時間重合をおこなった。その後内温を室温まで下げ濾過を行い、一部分取し分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィHLC-8020(東ソー(株)製)を用い、又粒径及びゼータ電位をELS-800(大塚電子(株)製)を用い測定した。

【0063】結果は重量平均分子量(Mw)が 3.1×10^4 、Mw/Mn=2.89、体積平均粒径(d_{50})が5nm、ゼータ電位が-63mV(pH=2.3)であった。

【0064】(ポリマー微粒子の調製2)冷却管、攪拌装置、温度センサー、窒素導入管付の1000mlの4頭フラスコに蒸留水735ml及びカチオン性界面活性剤コータミン24P(花王(株)製)(有効成分20%,日本油脂(株))15mlを加えた、更にスチレン107.30g、n-ブチルアクリレート28.24g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート5.65gを加え窒素気流下250rpmで攪拌しつつ、内温を70℃に昇温した。更に2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩3.25gを蒸留水50mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、そのまま窒素気流下、攪拌速度250rpm、70℃で6時間重合をおこなった。その後内温を室温まで下げ濾過を行い、一部分取し分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィHLC-8020(東ソー(株)製)を用い、又粒径及びゼータ電位をELS-800(大塚電子(株)製)を用い測定した。

【0065】結果は重量平均分子量(Mw)が 3.0×10^4 、Mw/Mn=2.96、体積平均粒径(d_{50})が7nm、ゼータ電位が+57mV(pH=7.9)であった。

【0066】(着色剤分散液の調製1)アルミニウムカップリング剤ブレンアクトAL-M(味の素(株)製)をカーボンブラックリーガル330R(キャボット社(製))の0.5重量%で処理したカーボンブラック70gをドデシル硫酸ナトリウム32.2gを蒸留水500mlに溶解した活性剤水溶液に添加し、攪拌混合の後、加圧分散機を用い微分散を行った。分散終了後ELS-800を用い平均粒径を測定したところ53nmであった。

【0067】(着色剤分散液の調製2)カーボンブラックをイエロー顔料(KET YELLOW 403 大日本インキ化学工業(株)製)に変えた以外は、着色剤分散液の調製1と同様に分散液を調製した。平均粒径は72nmであった。

(7)

11

【0068】(着色剤分散液の調製3) カーボンブラックをマゼンタ顔料(HOSTAPERM Pink E-02 Toner grade ヘキスト(株)製)に変えた以外は着色剤分散液の調製1同様に分散液を調製した。平均粒径は84nmであった。

【0069】(着色剤分散液の調製4) カーボンブラックをシアン顔料(KET Blue 104 大日本インキ化学工業(株))に変えた以外は着色剤分散液の調製1同様に分散液を調製した。平均粒径は65nmであった。

【0070】(着色剤分散液の調製5) アルミニウムカップリング剤ブレンアクトAL-M(味の素(株)製)をカーボンブラックリーガル330R(キャボット社(製))の0.5重量%で処理したカーボンブラック70gをコータミン24P(花王(株)製)1.25mlを蒸留水500mlに溶解した活性剤水溶液に添加し、攪拌混合の後、加圧分散機を用い微分散を行った。分散終了後ELS-800を用い平均粒径を測定したところ58nmであった。

【0071】(着色剤分散液の調製6) カーボンブラックをイエロー顔料(KET YELLOW 403 大日本インキ化学工業(株)製)に変えた以外は、着色剤分散液の調製5と同様に分散液を調製した。平均粒径は77nmであった。

【0072】(着色剤分散液の調製7) カーボンブラックをマゼンタ顔料(HOSTAPERM Pink E-02 Toner grade ヘキスト(株)製)に変えた以外は着色剤分散液の調製5と同様に分散液を調製した。平均粒径は89nmであった。

*

12

*【0073】(着色剤分散液の調製8) カーボンブラックをシアン顔料(KET Blue 104 大日本インキ化学工業(株))に変えた以外は着色剤分散液の調製5と同様に分散液を調製した。平均粒径は54nmであった。

【0074】(カプセル化された顔料の調製)

(カプセル化着色剤1) ポリマー微粒子1及び着色剤分散液5にそれぞれ塩化ナトリウム $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ になる様に塩化ナトリウムを加え、pHをかえてELS-800を用いゼータ電位を測定した。pH=6.5の時、ポリマー微粒子1のゼータ電位が、 -48mV 、着色剤分散液5のゼータ電位が $+39 \text{mV}$ であった。塩化ナトリウム $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ にしたポリマー微粒子1と塩化ナトリウム $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ にした着色剤分散液5を粒子数で300/1になる様に添加、混合攪拌しつつpHを6.5に調整しヘテロ凝集を行った後、濾過洗浄しカプセル化着色剤1とした。この時の平均粒径は70nmであった。

【0075】(カプセル化着色剤2) カプセル化着色剤1の調製と同様にヘテロ凝集を起こさせた後、これを85℃まで昇温し、5時間加温を続けた後、室温まで冷却し、濾過洗浄乾燥を行った。平均粒径は64nmであった。

【0076】更にカプセル化着色剤2に従い、ポリマー微粒子と顔料分散液の組み合わせを変えカプセル化着色剤を調製した。結果を以下の表1に示す。

【0077】

【表1】

No.	ポリマー微粒子			着色剤分散液			カプセル化着色剤 平均粒径[nm]
	No.	pH	ゼータ電位	No.	pH	ゼータ電位	
カプセル化着色剤3	1	6.5	-48mV	6	6.5	$+42 \text{mV}$	84
" 4	"	"	"	7	"	$+35 \text{mV}$	92
" 5	"	"	"	8	"	$+46 \text{mV}$	63
" 6	2	7.9	$+43 \text{mV}$	1	7.9	-52mV	61
" 7	2	"	"	2	7.9	-48mV	82
" 8	2	"	"	3	7.9	-41mV	96
" 9	2	"	"	4	7.9	-56mV	75

【0078】(着色剤複合粒子及びトナーの合成1) 前記カプセル化された着色剤149.8gをドデシル硫酸ナトリウム(SDSと略記)23.0gを溶解した水溶液312mlに添加し超音波ホモジナイザーを用い、分散を行いカプセル化された着色剤分散液を調製した。

【0079】攪拌装置、冷却管、温度センサー、窒素導入管付の5lの4頭フラスコに前記カプセル化された着色剤1の分散液を105g、蒸留水612.5ml、ス

チレン62.93g、n-ブチルアクリレート16.56g、メタクリル酸3.31g、酸変性低分子ポリプロピレンワックス分散液(変性剤:マレイン酸、酸価=10mg/g-Polymer、固形分20wt%)24.84g及びtert-ドデシルメルカプタン0.112gを添加し窒素気流下攪拌しつつ内温を70℃に昇温した。更に、過硫酸カリウム2.74gを蒸留水134.5mlに溶解した重合開始剤水溶液を加え70℃で

(8)

13

3時間反応を行った後、内温を室温まで低下させた。次いで前記カプセル化された着色剤1の分散液を200g、蒸留水2165ml、スチレン170.32g、*n*-ブチルアクリレート44.82g、メタクリル酸8.96g、酸変性低分子ポリプロピレンワックス分散液（変性剤：マレイン酸、酸価=10mg/g-Polymer、固形分20wt%）67.23g及びtert-ブチルメルカプタン8.15gを加え同様に窒素気流下70℃まで昇温し、過硫酸カリウム7.4gを蒸留水367mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、3時間重合を行い室温まで低下させた。

【0080】上記着色剤複合重合体粒子分散液1lを5N-水酸化ナトリウム水溶液を加えpH=9.8に調整したのち、攪拌装置、冷却管、温度センサーを付けた2lの4頭フラスコに入れ、攪拌を行った。更に、塩化ナトリウム57.53gを蒸留水280mlに溶解した電解質水溶液、イソプロピルアルコール134.4ml、トリトンX-100（ローム アンド ハース社製）6.68gを蒸留水53.2mlに溶解した水溶液を順次加えた後、85℃まで内温を昇温し6時間反応を行った。この後室温まで冷却し、水洗濾過を繰り返し精製を行った後乾燥しトナーとした。このトナーを本発明のトナー1とする。

【0081】（着色剤複合粒子及びトナーの合成2～5）カプセル化された着色剤1の代わりにカプセル化された着色剤2～5を用いた以外は着色剤複合粒子及びトナーの合成1と同様に合成を行った。これを本発明のトナー2～5とした。

【0082】（着色剤複合粒子及びトナーの合成6）前記カプセル化された着色剤6の49.8gをコータミン24Pの23.0gを溶解した水溶液312mlに添加し超音波ホモジナイザーを用い、分散を行いカプセル化された着色剤分散液を調製した。

【0083】攪拌装置、冷却管、温度センサー、窒素導入管付の5lの4頭フラスコに前記カプセル化された着色剤1の分散液を105g、蒸留水612.5ml、スチレン62.93g、*n*-ブチルアクリレート16.56g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート3.31g、アミン変性低分子ポリプロピレンワックス分散液（変性剤：N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、変性度15mmol/g-Polymer、固形分20wt%）24.84g及びtert-ブチルメルカプタン0.112gを添加し窒素気流下攪拌しつつ内温を70℃に昇温した。更に、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩2.74gを蒸留水134.5mlに溶解した重合開始剤水溶液を加え70℃で3時間反応を行った後、内温を室温

14

まで低下させた。次いで前記カプセル化された着色剤1の分散液を200g、蒸留水2165ml、スチレン170.32g、*n*-ブチルアクリレート44.82g、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート8.96g、酸変性低分子ポリプロピレンワックス分散液（変性剤：N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、変性度15mmol/g-Polymer、固形分20wt%）67.23g及びtert-ブチルメルカプタン8.15gを加え同様に窒素気流下70℃まで昇温し、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩7.4gを蒸留水367mlに溶解した重合開始剤水溶液を添加し、3時間重合を行い室温まで低下させた。

【0084】上記着色剤複合重合体粒子分散液1lを5N-塩酸を加えpH=2.5に調整したのち、攪拌装置、冷却管、温度センサーを付けた2lの4頭フラスコに入れ、攪拌を行った。更に、塩化ナトリウム57.53gを蒸留水280mlに溶解した電解質水溶液、イソプロピルアルコール134.4ml、トリトンX-100（ローム アンド ハース社製）6.68gを蒸留水53.2mlに溶解した水溶液を順次加えた後、85℃まで内温を昇温し6時間反応を行った。この後室温まで冷却し、水洗濾過を繰り返し精製を行なった後乾燥しトナーとした。このトナーを本発明のトナー6とした。

【0085】（着色剤複合粒子及びトナーの合成7～9）カプセル化された着色剤6の代わりにカプセル化された着色剤7～9を用いた以外は着色剤複合粒子及びトナーの合成6と同様に合成を行った。これを本発明のトナー7～9とした。

【0086】比較トナーとして着色剤複合粒子及びトナーの合成1に記載の方法から、カプセル化された着色剤1を除いたワックス含有の樹脂に、リーガル330R, KET YELLOW 403, HOSTAPERMPink E-02 Toner grade及びKET Blue 104をそれぞれ8重量%加え、混練粉碎を行い更に分級を繰り返しトナーとした。これらをそれぞれ比較トナー1～4とした。

【0087】このようにして得られたトナーは、コールターカウンターを用い平均粒径及び粒度分布を測定し更にBET比表面積を測定し結果を表2に示す。

【0088】上記本発明のトナー及び比較トナーをトナー濃度4%になる様キャリア（平均45μm、St/M AA=1/1でコーティング）と混合し、ブローオフ法を用い攪拌後5分と60分の帯電量を測定し結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

(9)

15

16

	$d_{50}[\mu\text{m}]$	CV	BET	5分後	60分後
本発明のトナー1	6.53	0.21	8.35	-30.2	-31.2
2	6.62	0.23	7.89	-29.0	-29.8
3	6.47	0.20	9.18	-31.9	-32.4
4	6.03	0.26	6.87	-32.1	-32.3
5	6.38	0.22	7.88	-28.6	-29.0
6	6.75	0.23	8.19	27.6	27.7
7	6.42	0.19	7.77	30.4	30.9
8	5.98	0.28	6.31	33.4	34.9
9	7.01	0.18	9.27	27.4	28.0
比較トナー1	6.97	0.48	1.37	-15.6	-31.7
2	7.09	0.46	1.28	-13.9	-29.8
3	6.84	0.50	1.43	-11.9	-28.2
4	6.48	0.45	1.73	-18.9	-32.1

【0090】以上表2に示す様に本発明のトナーは比較トナーと比べて、粒度分布が狭いだけでなく帯電の立ち上がり非常に早い安定な帯電をしめすことが分かる。

【0091】実施例2

前記本発明のトナー2～9及び比較トナー1～4を用い、トナーに対し疎水性シリカ2部を外添剤処理を行った後、キャリア（平均粒径 $45\mu\text{m}$ フェライトコア、 $S_t/MAA=1/1$ でコーティング）に対しトナー濃度4%になるよう混合し本発明の現像剤1～8及び比較現像剤1～4とした。

【0092】この本発明の現像剤2～4及び6～8、比較現像剤2～4をコニカDC7728（コニカ製）を用い透明シートに濃度1.0になるよう現像定着を行った後、透過率を測定し、結果を表3に示す。

【0093】

【表3】

	透過率
本発明の現像剤2	96%
3	94
4	93
6	95
7	92
8	91
比較現像剤2	64
3	61
4	63

【0094】以上の結果から明らかなように、本発明の現像剤は非常に高い透明性を有している事が分かる。

【0095】実施例3

本発明の現像剤1～4及び比較現像剤1～4を用い、複写画像の評価を行った。画像出力にはコニカDC7728（コニカ（株）製）を用い、常温常湿（ 20°C 、60%RH）の環境下で10000枚連続複写を行い、Y、M、C、K各色のベタ濃度、カブリ、更に転写性を評価した。

【0096】ベタ濃度は、複写開始時にウェッジパターン1.3の反射濃度が10000枚複写後の濃度変化を、被りはコピー画像の各色の白地部分の濃度を複写開始時と10000枚複写後を比較した。又転写性はベタ画像の転写において転写抜け、転写ムラ等の転写不良の発生状況を目視により観察した。尚、反射濃度はサクラデンストメーターPDA-60（コニカ（株）製）を用い測定し、結果を表4に示す。

【0097】

【表4】

(10)

	ベタ濃度		カブリ		転写性
	複写開始時	10000枚後	複写開始時	10000枚後	
本発明の現像剤 1	1.30	1.28	0.002	0.003	良好
2	1.30	1.29	0.002	0.002	良好
3	1.30	1.30	0.002	0.004	良好
4	1.30	1.30	0.003	0.004	良好
比較現像剤 1	1.30	1.09	0.008	0.015	転写抜け、ムラ発生
2	1.30	1.11	0.007	0.023	転写抜け、ムラ発生
3	1.30	1.02	0.006	0.018	転写抜け、ムラ発生
4	1.30	0.99	0.009	0.019	転写抜け、ムラ発生

【0098】以上の結果より、本発明の現像剤は長期間使用した場合にも安定した現像性を示し、カブリの上昇も認められない。これに比較し比較現像性は現像性の低下が著しくカブリの発生も大きい。又転写抜け、転写ムラも顕著であった。

【0099】

【発明の効果】本発明により小粒径で且つ着色剤が微分散され彩度、透明性に優れ帯電の均一性の高く耐久性にすぐれた小粒径の静電荷現像用トナー、該トナーの製造方法及び画像形成方法を提供できた。

フロントページの続き

(72)発明者 西森 芳樹
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

(72)発明者 木谷 智江
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内